

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1996-010624 JAPIO  
TITLE: PRODUCTION OF RHODIUM TYPE COMPLEX CATALYST AND  
HYDROFORMYLATION USING THE CATALYST  
INVENTOR: MORI TOMOYUKI; TSUBOI AKIO; FUJITA KOICHI  
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI CHEM CORP  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
***JP 08010624***	A	19960116	Heisei	B01J031-24

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1994-149331 19940630  
ORIGINAL: JP06149331 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1994-149331 19940630  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1996  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: B01J031-24  
SECONDARY: C07C027-22

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily produce a highly active rhodium complex catalyst used in hydroformylation reaction of olefin in high yield.  
CONSTITUTION: A water soluble rhodium compd. dissolved in a hydrophilic org. compd. and an organophosphorus compd. are reacted in an org. solvent in the presence of hydrogen and carbon monoxide under such a condition that treatment temp.  $T(^{\circ}\text{C})$  is  $80-150^{\circ}\text{C}$  and pressure is  $10 \times (0.036 \times T - 3.2) \text{ kg/cm}^2$  or more and a treatment time  $\theta$  (hr) is set to a range represented by formula  $\theta = 1700 - 9900e^{-T/14.2}$  ( $\theta = 2 \text{ hr or less}$ ).

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-10624

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 31/24

C 07 C 27/22

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

9155-4H

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-149331

(22)出願日 平成6年(1994)6月30日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 森 知行

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(72)発明者 坪井 明男

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(72)発明者 藤田 幸一

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 晓司

(54)【発明の名称】 ロジウム系錯体触媒の製造方法及びその触媒を用いたヒドロホルミル化方法

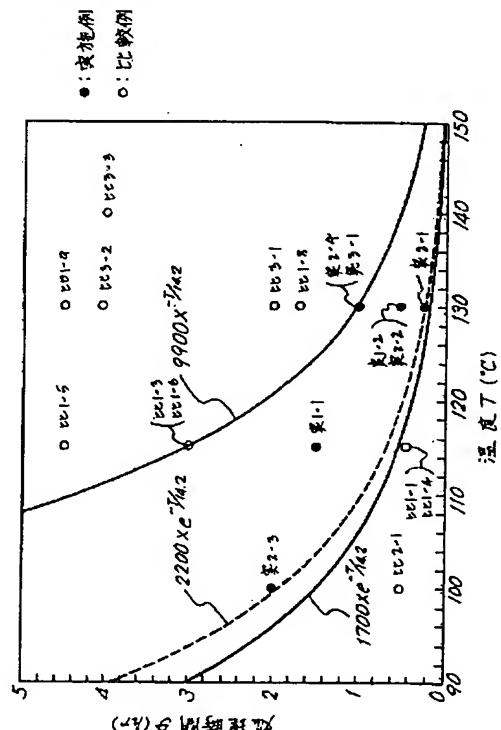
(57)【要約】

【目的】 オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いる高活性なロジウム錯体触媒を容易に、且つ高収率で製造する方法を提供する。

【構成】 親水性有機化合物に溶解させた水溶性ロジウム化合物、及び有機リン化合物を有機溶媒中、水素及び一酸化炭素の存在下で、処理温度T (°C) が80~150 °Cの範囲内であり、圧力が $10^{(0.036 \times T - 3.2)}$  kg/cm<sup>2</sup> G以上であり、且つ、処理時間θ (hr) が次式(1)

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

で表わされる範囲内(但し、2時間以下)の条件下で反応させることを特徴とするロジウム系錯体触媒の製造方法及びその触媒を用いたヒドロホルミル化方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられるロジウム-有機リン系錯体触媒を調製するにあたり、親水性有機化合物に溶解させた水溶性ロジウム化合物、及びこれと錯体を形成するに必要な量以上の有機\*

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

で表わされる範囲内（但し、2時間以下）の条件下で反応させることを特徴とするロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項2】 反応系の物質移動容量係数  $k_{Le}$  (s<sup>-1</sup>) が  $5 \times 10^{-3}$  以上の流通系において反応を行う請求項1※

$$\theta = 2200 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (2)$$

で表わされる範囲内（但し、2時間以下）の条件下である請求項1から3のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項5】 圧力が  $10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  以上で反応を行う請求項1から4のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項6】 圧力が  $15 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  以上で反応を行う請求項5に記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項7】 処理温度が  $100 \sim 130^\circ\text{C}$  の範囲内で反応を行う請求項1から6のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項8】 有機リン化合物がホスフィンまたはホスファイトである請求項1から7のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項9】 有機リン化合物がトリフェニルホスフィンである請求項8に記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項10】 親水性有機化合物がメタノールである請求項1から9のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項11】 ヒドロホルミル化反応器外に別途もうちた反応器内で触媒を製造する請求項1から10のいずれかに記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項12】 請求項1から11に記載の方法により製造したロジウム系錯体触媒を用いることを特徴とするオレフィンのヒドロホルミル化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられるロジウム系錯体触媒の製造方法、及びその触媒を用いたヒドロホルミル化方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 オレフィンのヒドロホルミル化反応において、ロジウム-有機リン系錯体触媒が、良好な触媒活性およびアルデヒドへの極めて高い選択性を示すことは従来より知られている。こうしたロジウム系錯体触媒の製造方法としては、従来から主として、次の2通りの方

\*リン化合物を有機溶媒中、水素及び一酸化炭素の存在下で、処理温度  $T$  (°C) が  $80 \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲内であり、圧力が  $10^{(0.026 \times T - 3.2)}$  kg/cm<sup>2</sup> G 以上であり、且つ、処理時間  $\theta$  (hr) が次式 (1)

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

※に記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項3】 物質移動容量係数  $k_{Le}$  (s<sup>-1</sup>) が  $20 \times 10^{-3}$  以上である請求項2に記載のロジウム系錯体触媒の製造方法。

【請求項4】 処理時間  $\theta$  (hr) が次式 (2)

$$\theta = 2200 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (2)$$

法が知られている。

① 種々のロジウム化合物に化学的処理を施し、有機溶媒に可溶な形態のロジウム錯体を予め製造し、これをヒドロホルミル化反応器に導入する方法。この方法の例としては、 $RhCl_3$  から  $RhCl(Po_3)_3$ 、又は  $Rh(CO)(Po_3)_3$  等のロジウム錯体を別途ヒドロホルミル化反応器外で製造し、これをヒドロホルミル化反応の触媒としてヒドロホルミル化反応器に導入する方法等が挙げられる。

② 種々のロジウム化合物をそのままの形態で直接ヒドロホルミル化反応器内に導入し、ヒドロホルミル化反応条件下でヒドロホルミル化活性のある溶媒可溶性のロジウム錯体触媒に変換する方法。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記①の方法によれば、確実にヒドロホルミル化活性を有する触媒をヒドロホルミル化反応器内に供給することが可能であるが、あらかじめロジウム錯体を製造する必要があるため、工業的には上記②の方法の方が簡便である。しかしながら②の方法でも、条件によっては該ロジウム化合物から反応溶媒である有機溶媒に可溶なロジウム錯体への変換が阻害され、甚だしい場合には金属ロジウムとなって析出することがあり、また、均一な触媒が形成されたとしても、活性が低くなることがある。本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、金属ロジウムの析出を抑えて高収率で、ヒドロホルミル化反応活性の高いロジウム系錯体触媒の製造方法及びその触媒を用いたヒドロホルミル化方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題につき鋭意検討した結果、ロジウム系錯体触媒の製造条件を適切に選択することによって、種々のロジウム化合物から、容易に且つ高収率で触媒活性の高いロジウム系錯体触媒を製造できることを見出し、本発明を完成了した。

【0005】 本発明の要旨は、オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられるロジウム-有機リン系錯体触媒を調製するにあたり、親水性有機化合物に溶解された水

溶性ロジウム化合物、及びこれと錯体を形成するに必要な量以上の有機リン化合物を有機溶媒中、水素及び一酸化炭素の存在下で、処理温度T (°C) が80~150°Cの範囲内であり、圧力が10<sup>(0.036×T-3.2)</sup> kg/cm<sup>2</sup> \*

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

で表わされる範囲内（但し、2時間以下）の条件下で反応させることを特徴とするロジウム系錯体触媒の製造方法、に存する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明方法において、ロジウム-有機リン系錯体触媒は、親水性有機化合物に溶解させた水溶性ロジウム化合物、及び有機リン化合物を有機溶媒中、水素及び一酸化炭素の存在下で特定の反応条件下において反応させることによって製造される。該製造反応の場としては、原料オレフィンが同時に供給されるヒドロホルミル化反応系が実用上からは好ましいが、ヒドロホルミル化反応器内で該ロジウム化合物を均一錯体化する場合、必ずしも原料オレフィンあるいは、生成アルデヒドの存在は必要ではない。また、ヒドロホルミル化反応器外で触媒を製造する場合にも本発明は有効に適用できる。従つて、本発明方法の実質態様としては、以下に記載する(a)~(c)の方法等が挙げられる。

【0008】(a) 現にヒドロホルミル化反応を実施している状態のヒドロホルミル化反応器に、ロジウム化合物を親水性有機化合物に溶解させた溶液及び有機リン化合物を導入し、均一錯体化せしめる方法。この方法は、触媒の補給方法として特に有効である。

(b) ヒドロホルミル化反応器において、ヒドロホルミル化反応原料のうちオレフィンのみを供給しないで、水素、一酸化炭素及び有機リン化合物を含む反応媒体の存在下に、ロジウム化合物を親水性有機化合物に溶解させた溶液をヒドロホルミル化反応器に導入し、均一錯体化せしめる方法。この方法は、特に反応の開始時の触媒製造方法として有効である。

【0009】(c) ヒドロホルミル化反応器とは別に、本発明方法を実施する為の反応器（以下、プレリアクターと称する。）を設け、該プレリアクターを用いて本発明方法により、ロジウム化合物を均一錯体化せしめる方法。この方法は、反応開始時、あるいは、補給触媒製造時のいずれにも用いることができ、プレリアクターの大きさも、ヒドロホルミル化反応器の大きさに関わらず、比較的小型のものを任意に使用することができる。

【0010】本発明方法を実施するにあたり、触媒原料として使用される水溶性ロジウム化合物としては、例えば塩化ロジウム、臭化ロジウム、沃化ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ロジウム、塩化ロジウムアンモニウム、塩化ロジウムナトリウム等の水溶性の無機酸塩又は無機錯化合物、ギ酸ロジウム、酢酸ロジウム、プロピオン酸ロジウム等の水溶性有機酸塩等を挙げることができる。

【0011】本発明方法においては、このようなロジウム化合物は、親水性有機化合物に溶解させた溶液（以下、ロジウム化合物溶液という）の形で前記(a)~(c)等の実施態様の反応系に添加される。かかる溶液の調製に使用される溶媒は、触媒原料のロジウム化合物を溶解し得る親水性有機化合物から選ばれる。親水性有機化合物としては、例え、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級モノアルコール類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等の脂肪族アルコール；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；プロピオラクトン、γ-ブチラクトン等のラクトン；アセトン、メチルエチルケトン等の低級アルキルケトン；エチルアミン、プロピオアミン等のアミン；あるいはアセトアルデヒド等のアルデヒドが好適に用いられる。これらの親水性有機化合物は、必ずしも無水である必要はないが、多量の水の存在は好ましくない。通常許容し得る水の量は、該ロジウム化合物溶液全量に対し、重量で約30%以下である。

\*<sup>2</sup> G以上であり、且つ、処理時間θ (hr) が次式

(1)

【0006】

$$9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

ム化合物は、親水性有機化合物に溶解させた溶液（以下、ロジウム化合物溶液という）の形で前記(a)~(c)等の実施態様の反応系に添加される。かかる溶液の調製に使用される溶媒は、触媒原料のロジウム化合物を溶解し得る親水性有機化合物から選ばれる。親水性有機化合物としては、例え、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級モノアルコール類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等の脂肪族アルコール；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；プロピオラクトン、γ-ブチラクトン等のラクトン；アセトン、メチルエチルケトン等の低級アルキルケトン；エチルアミン、プロピオアミン等のアミン；あるいはアセトアルデヒド等のアルデヒドが好適に用いられる。これらの親水性有機化合物は、必ずしも無水である必要はないが、多量の水の存在は好ましくない。通常許容し得る水の量は、該ロジウム化合物溶液全量に対し、重量で約30%以下である。

【0012】また該ロジウム化合物溶液の調製は、これらのロジウム化合物自体を該親水性有機化合物に溶解することによって達成されるが、ロジウム化合物が水溶液の形で得られる場合には、該水溶液に親水性有機化合物を、水の量が前述したように約30重量%以下、好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下になる様に加えてロジウム化合物溶液を調製する。該ロジウム化合物溶液中のロジウム含有量は、ロジウム化合物溶液1リットル当たり、通常、ロジウム原子として200g以下、好ましくは50~0.1gの範囲である。

【0013】ロジウム錯体触媒の製造に使用される有機リン化合物としては、単座配位子又は多座配位子との能力をもつホスフィン又はホスファイト等が挙げられる。ホスフィンとしては、トリス(p-トリル)ホスフィン、トリキシリルホスフィン、トリス(p-エチルフェニル)ホスフィン等のフェニル基にアルキル置換基を有するホスフィン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン等のフェニル基にアルコキシ置換基を有するホスフィン等、フェニル基上にヒドロホルミル化反応条件下で不活性な置換基を有するトリアリールホスフィン等が挙げられ、中でもトリフェニルホスフィンを使用するのがその入手の容易さから好ましい。

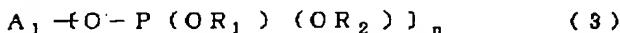
【0014】具体的には、トリプチルホスフィン、クロルジエチルホスフィン、トリス(アミノアミル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリス(N,N-ジメチルアリル)ホスフィン、フェニルジイソプロピルホスフィン、フェニルジアミルホスフィン、エチルジ

フェニルホスフィン、クロルジキシルホスフィン、トリス (N, N-ジエチルアミノメチル) ホスフィン、エチレンビス (ジフェニル) ホスフィン、トリアニリルホスフィン、ジフェニル (N, N-ジメチルアニリル) ホスフィン、トリフェニルアニリルエチレンジホスフィン、トリス (3, 5-ジアミノフェニル) ホスフィン、アミノエチルトリイソプロピルヘキサメチレンジホスフィン等が挙げられる。

【0015】また、单座のホスファイトとしては、トリメチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト等のトリアルキルホスファイト、置換基を有していてもよいトリフェニルホスファイト、置換基を有していてもよいトリナフチルホスファイト等のトリアリールホスファイト及びアルキルアリールホスファイト等が用いられる。また、多座のホスファイトとしては、一般式 (3)

【0016】

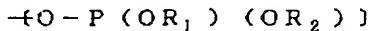
【化1】



【0017】(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ、互いに異なっていてもよい芳香族炭化水素基を表し、A<sub>1</sub> は、隣接する酸素原子に結合する脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を有する n 値の有機基を表し、それぞれ置換基を有していてもよく、n は 2~4 の整数を表す。また、各

【0018】

【化2】



基は互いに異なっていてもよい。) で表わされる化合物等が挙げられる。

【0019】該有機リン化合物を反応器に導入するにあたっては、該有機リン化合物をそのまま該反応系に導入することもできるが、取扱いやすさ等を考慮すれば、有機溶媒に溶解させて導入するのが好ましい。本発明にお\*

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

の範囲内から選択することができる。

【0024】上記範囲内の処理により得られるロジウム錯体触媒はヒドロホルミル化を行うのに十分な活性を有するが、後述する実施例によても明らかのように、あまりに長時間の処理はかえってロジウム金属の析出量の増加および、一旦生成した錯体の変質によると考えられ※40

$$\theta = 2200 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (2)$$

【0026】温度 T 及び処理時間 θ が上記下限値未満では、十分に触媒の錯体化がおこらず触媒活性が低くなり、また上記上限値を超える場合にも、ロジウム金属が析出し、錯体化率が下がると共に、触媒活性が著しく低下する。なお、本発明において処理時間とは、流通系の場合には滞留時間を示す。本発明においては、上記圧力及び処理時間として温度の関数で規定された特定式から導かれる範囲内の値を選択してロジウム系錯体触媒を製造することにより、高い触媒活性を有する錯体を高収率

\*いて使用される原料のオレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキサン、オクテン等の α-オレフィンあるいは α 位以外に二重結合をもつ内部オレフィン等が挙げられる。

【0020】本発明における有機溶媒としては、生成するアルデヒドをヒドロホルミル化反応生成液から蒸留分離することを考えると、生成するアルデヒドより高沸点で反応阻害作用のない溶媒が好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素、酢酸ブチル、醋酸ブチル等のエスチル類あるいはケトン類等が挙げられる。

10

【0021】本発明において、ロジウム-有機リン系錯体触媒は、親水性有機化合物に溶解させた水溶性ロジウム化合物、及びこれと錯体を形成するのに必要な量以上の有機リン化合物を有機溶媒中、水素及び一酸化炭素の存在下で、特定の反応条件下において反応させることにより、製造することができる。上記特定の反応条件のうち、処理温度 T (°C) は 80~150°C の範囲内が使用され、錯体の活性を考慮すると 100~130°C の範囲内を使用することが好ましい。

20

【0022】また、圧力は常圧~300 kg/cm<sup>2</sup> G の範囲から任意に選択することができ、温度 T (°C) の関数で表した場合、好ましくは、 $10^{(0.036 \times T - 3.2)}$  kg/cm<sup>2</sup> G 以上、より好ましくは 10 kg/cm<sup>2</sup> G 以上、更に好ましくは 15 kg/cm<sup>2</sup> G 以上の条件を用いるのがよい。圧力が  $10^{(0.036 \times T - 3.2)}$  kg/cm<sup>2</sup> G 未満では、十分に触媒の錯体化がおこらず、ヒドロホルミル化反応に対する触媒活性が低いと共にロジウム金属が析出する傾向にあるため好ましくない。次に処理時間 θ (hr) は温度 T (°C) の関数を表わされる次式 (1)

【0023】

$$\theta = 1700 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (1)$$

※る触媒活性の低下をもたらすため好ましくない。また、経済的見地からも、長時間の処理は効率的ではない。従って、上記範囲内のうち 2 時間を超えない条件で行う事が好ましい。またより好ましくは、処理時間 θ (hr) が次式 (2) で表わされる範囲から選択される。

【0025】

$$\theta = 2200 \times e^{-T/14.2} \sim 9900 \times e^{-T/14.2} \quad \dots \quad (2)$$

で得ることがある。

50

【0027】上記以外の反応条件、例えば触媒液中のロジウム及び有機リン化合物の濃度や、水素と一酸化炭素とのモル比等は、ヒドロホルミル化反応条件とほぼ同一の条件を用いることができ、ヒドロホルミル化反応触媒液中のロジウム濃度は通常数 ppm~数百 ppm の範囲であり、また有機リン化合物の量はロジウムに対し通常、数倍~数百倍のモル量である。また、水素と一酸化炭素 (以下オキソガスという) のモル比 (H<sub>2</sub> / CO)

比) は  $1/3 \sim 30/1$  の範囲で任意に選択し得るが、好ましくは  $1/2 \sim 20/1$  の範囲である。

【0028】ここで留意すべきことは、前述したロジウム化合物は極めて酸化力が強く、ロジウム化合物の形態ではそのままで、また該ロジウム化合物溶液の形態では加温することにより、容易に分解して金属ロジウムとして析出するということである。従ってこのロジウム化合物溶液を均一錯体化するためにヒドロホルミル化反応器あるいはプレアクターに導入するに際しては、均一錯体化反応以前にロジウム金属が析出するのを防止するための操作上の配慮をすることが望まれる。その為の好ましい要件としては下記のようなことが挙げられる。

【0029】A) ロジウム化合物溶液を水素、一酸化炭素及び有機リン化合物を含有する溶液に導入する以前に加熱しない。

B) ロジウム化合物溶液を有機リン化合物を含有する溶液に供給する時、ロジウム化合物が該有機リン化合物含有溶液中に微細に分散するような措置を講ずる。この為\*

$$(k_{L\alpha} D_T^2 / D_L) = 0.6 (\nu_L / D_L)^{0.50} (g D_T^2 \rho_L / \sigma)^{0.62} \\ (g D_T^3 / \nu_L^2)^{0.31} \varepsilon_m^{1.1} \quad \dots \quad (4)$$

【0032】上記式(4)中

$D_T$  : 塔径 (cm)

$D_L$  : 着目物質の液相拡散係数 (ここでは、COまたは $H_2$ )

$\nu_L$  : 液の動粘度 (cm<sup>2</sup>/s)

$\rho_L$  : 液相密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\sigma$  : 液相表面張力 (dyn/cm)

$g$  : 重力加速度 (cm<sup>2</sup>/s)

$\varepsilon_m$  : 塔断面ガスホールドアップ

であり、 $\varepsilon_m$  は、

10

\*には、たとえば有機リン化合物を含む溶液を回分式反応器では充分な攪拌状態に保ち、連続式反応器では液流あるいはガス流により乱流状態に保ったところに、ロジウム化合物の溶液を導入する等の方策をとることが望ましい。

【0030】本発明におけるロジウム錯体触媒の製造は、回分系でも流通系でも実施することができるが、特に流通系の場合には、反応系内の攪拌特性が触媒の錯体化率及び活性に影響を与えることが知られている。気液流通系における反応器の攪拌特性は、物質移動容量係数  $k_{L\alpha}$  により表わすことができることが知られている。

(山口 嶽ら、「増補、混合および攪拌」化学工業社 (1984))

【0031】例えば気泡塔のような流通系では、秋田ら (Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., Vol. 12, No. 1, 1973) により次式(4)が提案されている。

$$\varepsilon_m / (1 - \varepsilon_m)^4 = 0.2 (g D_T^2 \rho_L / \sigma)^{1/8} (g D_T^3 / \nu_L^2)^{1/12} (u_e / (g D_T))^{0.5} \quad \dots \quad (5)$$

で表され、ここで  $u_e$  は空塔基準ガス速度 (cm/s) である。一方、通気攪拌槽のような流通系での物質移動容量係数  $k_{L\alpha}$  は、西川ら (J. Chem. Eng. Japan, Vol. 14, No. 3, 1981) により次式(5)が提案されている。

【0034】

※30

( $k_{L\alpha} D_T^2 / D_L$ ) = ( $k_{L\alpha} D_T^2 / D_L$ )<sub>e</sub> + ( $P_{ev} / (P_{ev} / N_p + P_{ev})$ ) / ( $k_{L\alpha} D_T^2 / D_L$ )<sub>e</sub> \dots (5)

である。

【0037】すなわち、例えば気泡塔や通気攪拌槽のような流通系においては、反応液の物性や反応器形状の特性に応じて、ガス線速、攪拌動力又はガス流を調節することによって、好ましい攪拌状態を維持することができる。本発明において、ロジウム錯体触媒を流通系で製造する場合には、該ロジウム錯体触媒が十分な錯体化率及び触媒活性を有するためには、上記式(4)又は(5)により計算した物質移動容量係数  $k_{L\alpha}$  が好ましくは  $5 \times 10^{-3}$  以上、更に好ましくは  $20 \times 10^{-3}$  以上となるよう攪拌状態を調節する。

【0038】本発明で製造したロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応の反応条件としては、通常、水素分圧  $0.1 \sim 200 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、一酸化炭素分圧  $0.1 \sim 200 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、全圧  $1 \text{ kg/cm}^2 \text{ G} \sim 300 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水素分圧/一酸化炭素分圧 =  $0.1 \sim 10$ 、反応温度  $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、R h 濃度は数重量 ppm ~ 数重量%、P (遊離有機媒配位子) / R h

40

50

【0035】上記式(5)中

$P_w$  : 攪拌機の消費動力 (g · cm/s<sup>3</sup>)

$V$  : 槽の液体積 (cm<sup>3</sup>)

$n$  : 攪拌機の回転数 (s<sup>-1</sup>)

$d_i$  : 攪拌羽根の直径 (cm)

$\mu_L$  : 液の粘度 (g/cm · s)

とすると

$P_{ev} = u_e g$ ,  $P_{ev} = P_w / \rho_L V$ ,  $N_p = P_w / \rho_L$

$n^2 d_i^5$

であり、また、

$$(k_{L\alpha} D_T^2 / D_L)_e = 0.115 (d^2 n \rho_L / \mu_L)^{1.5} (\mu_L / \rho_L D_L)^{0.5} (\mu_L u_e / \sigma)^{0.5} (d_i n^2 / g)^{0.367} (n d_i / u_e)^{0.167} (D_T / d_i)^2 (P g_e / \rho_L n^3 d_i^5)^{0.8} \quad \dots$$

$$(k_{L\alpha} D_T^2 / D_L)_e = 0.112 (u_e / (g D_T)^{0.5}) (\mu_L / \rho_L D_L)^{0.5} (g D_T^2 \rho_L / \sigma)^{0.66} (g D_T^3 \rho_L^2 / \mu_L^2)^{0.42}$$

= 10 ~ 10000 (モル比)、反応時間数分 ~ 10 数時間の範囲内で適宜選択される。オレフィンのヒドロホルミル化反応は、通常連続式の反応器に原料であるオレフィン、オキソガス及び触媒液を連続的に供給し、上記ヒドロホルミル化反応条件下にて実施されるが、回分式的反応器を使用することもできる。

## 【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1-1

オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられる上下攪拌器付の240ml容量のオートクレーブに、トリフェニルホスフィン25wt%を含むトルエン溶液50mlを仕込んだ。次いで、攪拌しながら、ロジウム濃度が0.62wt% (ロジウム金属換算) の酢酸ロジウム-メタノール溶液 (5.6wt%の水及び若干量の遊離酸を含む) をトルエン溶液に対しロジウム濃度が200mg/1になるように仕込み、仕込んだロジウムがロジウム金属換算で14.5mgとなるようにした。

【0040】 続いて、 $H_2/CO=1$  のオキソガスを30kg/cm<sup>2</sup> Gまで圧入し、攪拌数を90回/分に維持しつつ直ちに130°Cまで昇温し、0.5時間回分で反応させた。なお、反応時の圧力は45kg/cm<sup>2</sup> Gであった。反応終了後、冷却した内容物を10μのメンブランフィルターで濾過し、フィルターに残った残渣中のロジウムを分析したところ、仕込んだロジウムに対して、0.18%のロジウムが検出された。 続いて、上記濾過後の濾液及びトリフェニルホスフィンを含むトルエン溶液を合わせて50mlとなるように、窒素雰囲気下で上記と同じオートクレーブに仕込み、反応条件としては、圧力15kg/cm<sup>2</sup> G、オキソガス比率 $H_2/CO=1$ 、温度120°C、反応時間3.0hrを用いて、プロピレン6gのヒドロホルミル化反応を実施したところ、プロピレンの反応速度定数は3.923 (hr<sup>-1</sup>) であった。以下の実施例及び比較例においては、この反応速度を基準とした反応速度を比活性として表す。

## 【0041】 実施例 1-2 及び比較 1-1 ~ 1-9

錯体触媒調製時の反応条件を表-1に示したようにしたこと以外は、実施例 1-1 と同様にしてヒドロホルミル化反応を行った。結果を表-1に示す。

## 【0042】 実施例 2-1

オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられる誘導攪拌器付の500ml容量のオートクレーブに、ロジウム濃度が10wt% (ロジウム金属換算) の酢酸ロジウム (若干量の遊離酸を含む) 1.5gを仕込み、次いで、メタノール22.5gで希釈した後、トリフェニルホスフィン25wt%を含むキシレン溶液により、トータル溶液量が150mlになるように調製し、ロジウム濃度が1000mg/1であり、仕込んだロジウムがロジウム

ム金属換算で150mgとなるようにした。

【0043】 その後、 $H_2/CO=1$  のオキソガスを40kg/cm<sup>2</sup> Gまで圧入し、攪拌数を500rpmに維持しつつ直ちに130°Cまで昇温し、0.5時間回分で反応させた。なお反応時の圧力は56kg/cm<sup>2</sup> Gであった。反応終了後、冷却した内容物を10μのメンブランフィルターで濾過し、可溶性ロジウム-トリフェニルホスフィン系錯体を含む濾液中のロジウムを分析したところ、仕込んだロジウムに対するキシレン溶液中のロジウム溶解率は94.1%であった。 続いて、濾液及びトリフェニルホスフィンを含むキシレン溶液をロジウム濃度が300mg/1、トリフェニルホスフィン濃度が25wt%であり、合わせて72gとなるように調製し、窒素雰囲気下で、上記と同じオートクレーブに仕込んだ。反応条件として、圧力7.5kg/cm<sup>2</sup> G、オキソガス分圧3kg/cm<sup>2</sup> G ( $H_2/CO=1$ )、温度90°C、反応時間1.1hrを用いて1-ブテン10gのヒドロホルミル化反応を実施したところ、1-ブテンの反応速度定数kは1.95 (hr<sup>-1</sup>) であり、従って、錯体活性は反応速度定数k/Rh = 6.49 × 10<sup>-3</sup> (1/(hr × mg)) であった。

【0044】 実施例 2-2 ~ 2-4 及び比較例 2-1 錯体触媒調製時の反応条件を表-2に示すようにしたこと以外は実施例 2-1 と同様にしてヒドロホルミル化反応を行った。結果を表-2に示す。

## 【0045】 実施例 3-1

内径44mm、高さ2000mmの円筒形反応器を2基直列で使用し、25wt%のトリフェニルホスフィンを含むキシレン溶液を4リットル/hr、オキソガス ( $H_2/CO=1$ ) を1.38Nm<sup>3</sup>/hrの割合で送入し、同時に触媒液として、ロジウム濃度が1.26wt% (ロジウム金属換算) の酢酸ロジウム-メタノール溶液 (若干量の水及び遊離酸を含む) を200ml/hr (ロジウムとしての供給速度は2.04g/hr) の割合で送入し流通系で反応を行った。その際、反応器内の滞留時間は1.0hrであり、反応器は蒸気-熱水加熱ジャケット付きで、塔内温度を130°C、圧力を45kg/cm<sup>2</sup> Gに維持して連続的に流通反応を実施した。36時間後、サンプリングした反応液を10μのメンブランフィルターで濾過し、可溶性ロジウム-トリフェニルホスフィン系錯体を含む濾液中のロジウムを分析したところ、仕込んだロジウムに対するキシレン溶液中のロジウム溶解率は99.0%であった。 続いて、上記濾液を用い、実施例 2-1 と同様にしてヒドロホルミル化反応を実施したところ、反応速度定数kは、2.13 (hr<sup>-1</sup>) であり、従って、反応速度定数k/Rh = 7.10 × 10<sup>-3</sup> (1/(hr × mg)) であった。また、物質移動容量係数k<sub>L</sub>は、27 × 10<sup>-3</sup> (s<sup>-1</sup>) であった。

## 【0046】 比較例 3-1

内径78mm、高さ4500mmの円筒形反応器を使用し、25wt%のトリフェニルホスフィンを含むキシレン溶液を6リットル/hr、オキソガス (H<sub>2</sub>/CO=1) を4.7Nm<sup>3</sup>/hrの割合で送入し、同時に触媒液として、ロジウム濃度(金属換算) 1.53wt%の酢酸ロジウム-メタノール溶液(若干量の水及び遊離酸を含む)を300ml/hr(ロジウムとしての供給速度は3.63g/hr)の割合で送入した。その際、反応器内の滞留時間は2.0hrであった。以下実施例3-1と同様にして連続的に流通反応を実施し、36時間後にサンプリングした反応液を濾過し、可溶性ロジウム-トリフェニルホスフィン系錯体を含む濾液中のロジウムを分析したところ、仕込んだロジウムに対するキシレン溶液中のロジウム溶解率は91.0%であった。続いて、上記濾液を用い、実施例2-1と同様にして、ヒドロホルミル化反応を実施したところ、反応速度定数kは、1.62(h<sup>-1</sup>)であり、従って、反応速度定数k/Rh = 5.40 × 10<sup>-3</sup>(1/(hr × mg))で\*

10

表 - 1

トルエン溶媒 回分系	錯体化条件				Rhメタル化率 (%)	比活性 <sup>※1</sup>
	Rh濃度(mg/l)	温度(°C)	圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	処理時間(hr)		
実施例1-1	200	115	15	1.5	0.31	1.00
実施例1-2	200	130	45	0.5	0.18	1.00
比較例1-1	200	115	7	0.5	0.54	0.71
比較例1-2	200	115	7	1.5	0.50	0.87
比較例1-3	200	115	7	3.0	0.80	0.86
比較例1-4	200	115	15	0.5	0.43	0.82
比較例1-5	200	115	15	4.5	0.87	0.75
比較例1-6	200	115	25	3.0	0.26	0.92
比較例1-7	200	130	15	0.5	0.17	0.70
比較例1-8	200	130	15	1.7	0.69	0.87
比較例1-9	200	130	15	4.5	0.09	0.71

※1 実施例1-1の反応速度を基準とした値である。

【0049】

※※【表2】

表 - 2

キシレン溶媒 回分系	錯体化条件				Rh溶解率 (%)	錯体活性 k/Rh (1/(hr × mg))
	Rh濃度(mg/l)	温度(°C)	圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	処理時間(hr)		
実施例2-1	1000	130	56	0.25	96.0	5.70 × 10 <sup>-3</sup>
実施例2-2	1000	130	56	0.5	94.1	6.49 × 10 <sup>-3</sup>
実施例2-3	1000	100	52	2.0	96.6	6.32 × 10 <sup>-3</sup>
実施例2-4	540	130	56	1.0	96.2	6.83 × 10 <sup>-3</sup>
比較例2-1	1000	100	52	0.5	91.9	3.53 × 10 <sup>-3</sup>

【0050】

50 【表3】

\*あった。また、物質移動容量係数  $k_{La}$  は、 $2.9 \times 10^{-3}$  (s-1) であった。

【0047】比較例3-2～3-3

錯体調製時の反応条件を表-3に示したようにしたこと以外は、比較例3-1と同様にしてヒドロホルミル化反応を実施した。結果を表-3に示す。表-3より、実施例3-1と比較例3-1～3-3とを比較すると、実施例3-1においては、錯体化反応後の有機溶媒中のロジウム溶解率及びヒドロホルミル化反応に対する錯体活性のいずれもが良好な値を示していることがわかる。また、比較例3-2においては、ロジウム溶解率が9.9.6%と高いにもかかわらず錯体活性が低いという結果になっているが、このことは、前述したように有機溶媒に可溶なロジウム錯体が一旦生成しても、4時間という長時間の処理を行うことで触媒活性の低下がおこることを示している。

【0048】

【表1】

1

表 - 3

キシレン溶媒 流通系	錯体化条件					Rh溶解率 (%)	錯体活性 k/Rh (1/(hr × mg))
	Rh濃度 (mg/l)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	処理時間 (hr)	物質移動容量係数 (s <sup>-1</sup> )		
実施例 3-1	486	130	45	1.0	$27 \times 10^{-3}$	99.0	$7.10 \times 10^{-3}$
比較例 3-1	486	130	45	2.0	$29 \times 10^{-3}$	91.0	$5.40 \times 10^{-3}$
比較例 3-2	673	130	45	4.0	$29 \times 10^{-3}$	99.6	$2.43 \times 10^{-3}$
比較例 3-3	1000	140	45	4.0	$34 \times 10^{-3}$	86.0	$1.30 \times 10^{-3}$

## 【0051】

【発明の効果】本発明により適切に選択された反応条件を用いてロジウム系錯体触媒を製造することにより、種々のロジウム化合物から錯体触媒を容易に、且つ高収率で得ることができ、更に、このようにして製造した触媒を用いると、非常に高活性でヒドロホルミル化反応化を

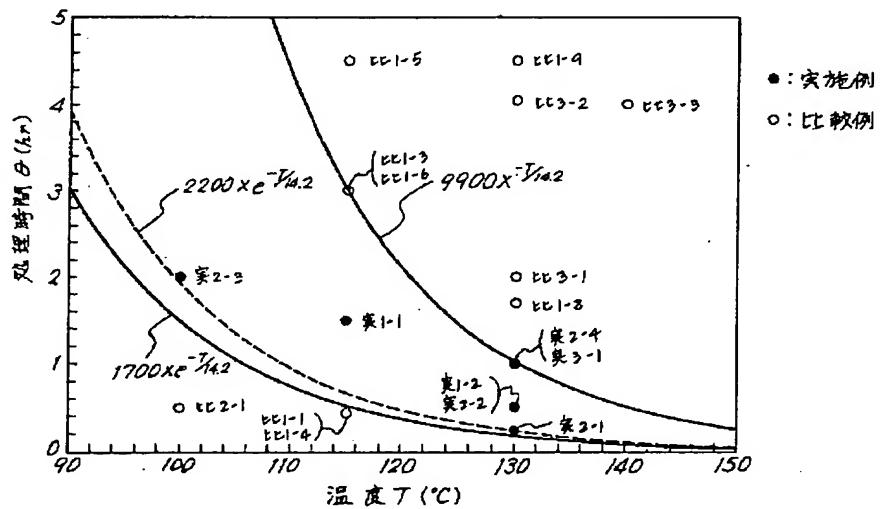
実施することができるため、工業的に利用価値が高い。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における処理温度 (°C) と処理時間 (hr) との関係を表す図である。

【図2】本発明における処理温度 (°C) と圧力 (kg/cm<sup>2</sup>G) との関係を表す図である。

【図1】



【図2】

